

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-036045

(43)Date of publication of application : 17.02.1987

(51)Int.Cl.

C03C 17/02
// H01S 3/17

(21)Application number : 60-173199

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 08.08.1985

(72)Inventor : HARA KOICHI
HATA CHIEMI
IZUMITANI TETSUO

(54) METHOD FOR INCREASING WATER RESISTANCE AND RUPTURE STRENGTH OF PHOSPHATE GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the water resistance and rupture strength of phosphate glass by forming ≥ 2 layers of a specified vitreous coated film on the surface of the phosphate glass.

CONSTITUTION: One or more kinds of org. compds. such as metallic alkoxides [e.g., $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, etc.] is added to a liq. mixture of water and a soln. of an acid in an org. solvent such as alcohols and the compds. are hydrolyzed and then partially condensed to obtain a sol soln. The sol soln. is coated on the surface of phosphate glass and baked and the process is repeated ≥ 2 times to form a multilayer film by the vitreous coated film. Consequently, the water resistance of phosphate glass is improved and the rupture strength is also improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭62-36045

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)2月17日
C 03 C 17/02 8017-4G
// H 01 S 3/17 7113-5F
審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 リン酸塩ガラスの耐水性及び破壊強度を増加させる方法

⑯ 特 願 昭60-173199

⑰ 出 願 昭60(1985)8月8日

⑱ 発 明 者 原 光 一 青梅市河辺町4-21-5 カサヴェール河辺404
⑱ 発 明 者 畑 智 恵 美 立川市富士見町1-33-7
⑱ 発 明 者 泉 谷 徹 郎 日野市程久保685-58
⑲ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
⑳ 代 理 人 弁理士 朝倉 正幸

明 細 書

1. 発明の名称

リン酸塩ガラスの耐水性及び破壊強度を増加させる方法

2. 特許請求の範囲

- 1 金属アルコキシドその他の有機金属化合物の1種又は2種以上を水と酸をアルコールその他の有機溶媒に溶解した混合液に加えて加水分解し、これに部分縮合反応を行なわせて得たゾル溶液をリン酸塩ガラスの表面にコーティングと焼成を2回以上行ないガラス質の被膜による多層膜を形成することを特徴とするリン酸塩ガラスの耐水性及び破壊強度を増加させる方法。
- 2 金属アルコキシドその他の有機金属化合物の1種又は2種以上にシリカ微粉末を加えた混合物を加水分解・部分縮合させてゾル溶液とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリン酸塩ガラスの耐水性及び破壊強度を増加させる方法。
- 3 金属アルコキシドその他の有機金属化合物とは、

$RSi(OR')_3$ 、 $Si(OR')_4$ 、 $Al(OR')_3$ 、 $Ti(OR')_4$ と $Zr(OR')_4$ であり、Rは低級アルキル基およびフェニル基、R'は低級アルキル基である特許請求の範囲第1項記載のリン酸塩ガラスの耐水性及び破壊強度を増加させる方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、リン酸塩ガラスの表面に2層以上のガラス質の被膜を作成して耐水性及び破壊強度を増加させる方法。

〔従来の技術〕

リン酸塩レーザーガラスに対して高繰り返し発振の要請が高まっている。リン酸塩レーザーガラスは狭いスペクトル幅を有していて、このような発振用ガラスとして優れた特性を有している。しかも高繰り返し発振を行なうと励起光であるフラッシュランプからの熱がガラス内部に蓄積し、リン酸塩レーザーガラスの温度が上昇してしまう。このため空冷又は水冷によりリン酸塩レーザーガ

特開昭62-36045 (2)

ラスを冷却する必要がある。

しかもリン酸塩レーザーガラスは、空気中においても、ガラス表面がおかされてしまうため、直接レーザーガラスと水が接する水冷を行なうことにより、破壊強度の低下は避けがたく、そのため水を使わず有機溶媒等（たとえばエチレングリコール等）により冷却を行なっている。また、空冷を行なうにしても、ガラス表面の劣化は徐々に起り、その結果破壊強度が減少する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

リン酸塩ガラスは破壊強度が充分でない、耐水性が悪いおよびガラス表面の劣化が起さるという欠点があった。

そこで本発明は、さきに特願昭 58-237760号において、金属アルコキシドその他の有機金属化合物の1種または2種以上をアルコールその他の有機溶媒に溶解したものを加水分解し、これに部分縮合反応を行なわせて得たゾル溶液をリン酸塩レーザーガラスの表面にコーティングし、さらにこのコーティング膜を熱処理することによりガラス

質の被膜とすることを特徴とするリン酸塩レーザーガラスの耐熱衝撃強度を増加させる方法について出願した。しかし、この特願の場合には、ガラス表面に存在する微細なキズをガラス質の被膜がある程度消失させることにより、ガラスの耐熱衝撃強度を増大させることが可能であるが、その耐水性、強度は充分ではなかった。その原因は被膜そのものの強度が不十分なためであった。

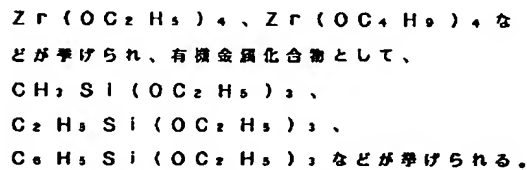
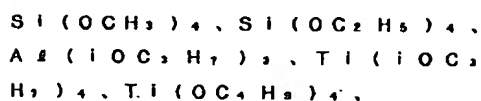
本発明は、このような問題点乃至欠点を除去するためになされたものであり、第1の目的はリン酸塩ガラスの耐水性の向上である。第2の目的は、リン酸塩ガラスの破壊強度の向上をはかることである。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明は、このような従来の問題点を解決することを目的としたもので、次のような研究の結果完成されたものである。金属アルコキシドその他の有機金属化合物の1種又は2種以上、シリカ微粉末（含まなくても良い）に、水と酸をアルコールその他の有機溶媒に溶解した溶液を加えて加

水分解し、これに部分縮合反応を行なわせて得たゾル溶液をリン酸塩レーザーガラス表面に浸漬法等により膜を作成し、加熱処理したガラス質の被膜を組み合わせるにより2層以上の多層被膜をリン酸塩ガラスの表面に作成することにより、1層の被膜に比べ大幅に耐水性が向上すると共に、破壊強度も向上することを見出した。

本発明における金属アルコキシドおよびその他の有機金属化合物は、それぞれ一般式 $\text{Me}(\text{OR}')_n$ 、 $\text{RM}(\text{OR}')_{n-1}$ として表わされるもので、有機基 R としては、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 や C_6H_5 などであり、 R' としては、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 などのアルキル基である。また Me は酸化物としてガラスを形成する金属元素で、Si、Al、Ti、Zr である。たとえば、金属アルコキシドとして、



一方有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコールおよびアセチルアセトン、エーテル、ベンゼンなどの溶媒である。

本発明では金属アルコキシド $\text{Me}(\text{OR}')_n$ シリカ微粉末（加えなくてもよい）よりコーティング用ゾル溶液が作成される。この際の各成分の混合モル比は、 $\text{Me}(\text{OR}')_n / \text{シリカ微粉末} / \text{H}_2\text{O} / \text{有機溶媒} / \text{酸} = 1 / 0 \sim 5 / 1 \sim 10 / 1 \sim 40 / 0.01 \sim 1$ の範囲で調整される。この混合液は、加水分解、部分縮合によりゾル溶液とされる。このようにして作成されたゾル溶液をリン酸塩レーザーガラスに浸漬引き上げ法でコーティングし、乾燥、熱処理を酸化雰囲気中で行ない、無機質のガラス質の被膜とする。

特開昭62-36045 (3)

また本発明では金属アルコキシド $\text{Me}(\text{OR}')_n$ 、シリカ微粉末(含まなくてもよい)および有機金属化合物 $\text{RMe}(\text{OR}')_{n-1}$ が有機溶媒に溶解される。この際の各成分の混合モル比は $\text{Me}(\text{OR}')_n$ / シリカ微粉末 / $\text{RMe}(\text{OR}')_{n-1}$ / H_2O / 有機溶媒 / 溶 = 1 / 0 ~ 5 / 0.01 ~ 1 / 1 ~ 10 / 1 ~ 40 / 0.01 ~ 1 の範囲で調整される。このようにして作成されたゾル溶液をリン酸塩レーザーガラスに、浸漬引き上げ法でコーティングし、乾燥、熱処理で有機基を含むガラス質被膜とする。ただし、熱処理条件としては、膜内の有機基-Rを燃やさないことが重要で、低温域 300℃ ~ 350℃ では完全に -OR' を燃焼させ、膜の重合度を高めるため酸素ガス雰囲気中で5時間以上加熱する。その後、高温域 400℃ ~ 500℃ で膜内の有機基-Rが燃焼してピンホールなどが発生するのを防ぎ、かつ膜とガラスの付着性を高めるために、不活性ガス雰囲気中で5時間以上加熱する。

以上の無機質のガラス質の被膜および/または

有機質を含むガラス質の被膜を2層以上形成することにより1層の被膜と比較して大幅に耐水性および破壊強度が向上した。

【作 用】

本発明の多層膜をリン酸塩ガラス上に形成することにより、リン酸塩ガラスの耐水性が向上すると共に、破壊強度が上昇する。

実施例1

テトラエトキシシラン1モル、水2.5モル、エタノール7モル、塩酸0.01モルを混合し、部分加水分解を行なったコーティング溶液に光沢研磨をした5φ×40mmのリン酸塩ガラスを浸漬し、引き上げコーティングを行なった。これを60℃で乾燥した後、410℃酸素中で20時間保持してガラス質の被膜を得た。さらにテトラエトキシシラン1モル、シリカ微粉末1モル、水2.5モル、エタノール20モル、塩酸0.01モルを混合し、部分加水分解を行なったコーティング溶液に上記の1層コーティングを行なったリン酸塩ガラスを浸漬し、引き上げコーティングした。これを60℃で乾燥し

た後、410℃酸素中で20時間保持して2層目のガラス質被膜を得た。このようにして作成した2層被膜付リン酸塩ガラスは50℃の水中において顕微鏡観察の結果、1ヶ月間を経過して初めてリン酸塩ガラスにスポット状の欠陥が発生した。これは前記1層目だけの被膜を形成したリン酸塩ガラスにおける同様の観察において、1昼夜経過するだけでリン酸塩ガラスにスポットが発生することと比較して、はるかに耐水性が向上した。また2層被膜付リン酸塩ガラスの曲げ強度は3100kg/cm²となり、被膜のないリン酸塩ガラスの曲げ強度600kgの約5.2倍となり、上記1層目のみの被膜を付けたリン酸塩ガラスの曲げ強度2450kg/cm²と比較しても2層被膜とすることにより、曲げ強度が強化された。

実施例2

実施例1の1層目と同じ膜を5φ×40mmのリン酸塩ガラス表面にコーティングし、加熱処理した後、テトラエトキシシラン1モル、シリカ微粉末1モル、フェニルトリエトキシシラン0.01モル、

水2.5モル、エタノール20モル、塩酸0.01モルを混合し、部分加水分解を行なったコーティング溶液に上記の1層コーティングを行なったリン酸塩ガラスを引き上げコーティングした。これを60℃で乾燥した後、350℃酸素中で20時間さらに430℃酸素中で20時間保持して2層のガラス質被膜を得た。このようにして作成した2層被膜付リン酸塩ガラスは50℃の水中において顕微鏡観察の結果、1ヶ月間を経過して初めてリン酸塩ガラスにスポット状の欠陥が発生した。これは前記1層目だけの被膜を形成したリン酸塩ガラスにおける同様の観察において1昼夜経過しただけでリン酸塩ガラスにスポットが発生することと比較して、はるかに耐水性が向上した。また2層被膜付リン酸塩ガラスの曲げ強度は、3200kg/cm²となり、被膜のないリン酸塩ガラスの曲げ強度600kgの約5.3倍となり、上記1層目のみの被膜を付けたリン酸塩ガラスの曲げ強度2450kg/cm²と比較しても2層被膜とすることにより曲げ強度が強化された。

特開昭62-36045 (4)

実施例3

実施例1の1層目と同じ膜を5φ×40mmのリン酸塩ガラス表面にコーティングし、加熱処理した後、テトラエトキシシラン1モル、アルミニウムイソプロポキシド0.01モル、ジルコニウムテトラエチレート0.01モルとシリカ微粉末1モルを混合した溶液に、水2.5モル、エタノール10モル、塩酸0.01モルを混合した溶液を加え、部分加水分解を行なった後、チタニウムテトラブトキシド0.01モル、エタノール15モルを混合した溶液を加え、充分攪拌したコーティング溶液に上記の1層コーティングを行なったリン酸塩ガラスを引き上げコーティングをした。これを80℃で乾燥し、410℃酸液中で20時間保持した。この2層付被膜に前記1層目の被膜を作成し、加熱処理を行ない3層のガラス質被膜を得た。このようにして作成した3層被膜付リン酸塩ガラスは50℃の水中において顕微鏡観察の結果、1.5ヶ月間を経過して初めてリン酸塩ガラスにスポット状の欠陥が発生した。これは前記1層目だけの被膜を形成し

たリン酸塩ガラスにおける同様の観察において、1昼夜経過しただけでリン酸塩ガラスにスポットが発生したことと比較して、はるかに耐水性が向上した。また3層被膜付リン酸塩ガラスの曲げ強度は3500kg/cm²となり、被膜のないリン酸塩ガラスの曲げ強度600kgの約5.8倍となり、上記1層目のみの被膜を付けたリン酸塩ガラスの曲げ強度2450kg/cm²と比較しても3層被膜とすることにより曲げ強度が強化された。

出 願 人 ホーヤ株式会社
代 理 人 朝 倉 正 幸

BEST AVAILABLE COPY